

Japanese Laid-Open Publication

No. 59255/1992 (*Tokukaihei* 4-59255)



A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the English Abstract.

...

In reference to Figs 1 to 3, the following specifically explains a method of forming droplets. Fig. 3 is a schematic cross sectional diagram illustrating a state of an electric field in another dispersing device which can be used for the method of the present invention. Note that, in Fig. 1 to 3, portions shown by  are made of a conductive material, and portions shown by  are made of an insulating material. Curved lines in Figs. 2 and 3 indicate a state in which lines of electric force are converging around an aperture (6) of an insulating plate (5).

As illustrated in Fig. 1, a solution of polymer is put

THIS PAGE BLANK (USPTO)

into the dispersing device at a constant flow rate in a direction indicated by an arrow, the dispersing device being for forming droplets. Then, the solution is ejected from an ejection aperture (3) of a nozzle (2) to the aperture (6) of the insulating plate (5). In the embodiment shown in Fig. 1, the nozzle (2) is made of a conductive material, such as metal. However, the nozzle (2) may be so arranged that around the nozzle aperture (3) is insulative and other portions are electrically conductive. Conventional insulating coating is not carried out at all to these nozzles. In the device illustrated in the figures, the nozzle with a single aperture is used, but a nozzle with a plurality of apertures can of course be used. The aperture (3) of the nozzle usually has a diameter of 20 μm to 250 μm . However, in order to form droplets having a comparatively small diameter of 250 μm or less, it is preferable that the diameter of the aperture (3) be 200 μm or less. Moreover, in order to avoid clogging of the nozzle, it is preferable that the diameter be 30 μm or more. It is preferable that the diameter of the aperture (6) of the insulating plate (5) be twice to 100 times as large as the diameter of the aperture (3) of the nozzle (2). The aperture is made to the insulating plate for concentrating the electric field thereto, so that it is not preferable that the diameter of the aperture (6) of the insulating plate (5)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

exceed 100 times as large as the diameter of the aperture (3) of the nozzle (2). However, in the case in which the aperture (6) of the insulating plate (5) is too small, required accuracy of fabrication may be too high, an intense pressure may be applied to the insulating plate, or the like problem may occur. Therefore, it is preferable that the diameter of the aperture (6) of the insulating plate (5) be twice as large as the diameter. Moreover it is preferable that the distance between the nozzle (2) and the insulating plate (5) be from 50 μm to 10mm. In the case in which the distance is less than 50 μm , the electric field may concentrate on the nozzle close to the aperture (6) of the insulating plate, and this may cause corrosion which has been induced by conventional methods. In addition, the flow of a dispersion medium accompanying the liquid having ejected from the nozzle may become unstable. Meanwhile, in the case in which the distance is more than 10 mm, the electric field may not concentrate on a position where the droplets are formed. As a result, the droplets cannot be formed stably.

As indicated by an arrow, the first dispersion medium (4a) is supplied from an entrance (7) to a space (8) between the nozzle (2) and the insulating plate. The dispersion medium (4a) is ejected from the aperture (6) of the insulating plate while accompanying the liquid having

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ejected from the aperture (3) of the nozzle. Here, by adjusting the amount of the dispersion medium and decreasing the amount of the accompanying liquid, it is possible to form even smaller droplets with the same nozzle. Moreover, in the present invention, it is possible to supply a dispersion medium (4b) from an entrance (9) to a dispersion tank (10), the dispersion medium (4b) being different from the first dispersion medium (4a). For example, by adding surfactant to the dispersion medium (4b) so as to stably maintain dispersion of the droplets, it is possible to provide an effect of preventing the droplets from combining with each other.

As illustrated in Fig. 1, an electrode (11) may be made of metal such as stainless steel, and provided about 10 mm to 50 mm from the nozzle. Moreover, as illustrated in Fig. 2, an external wall provided on and above the insulating plate (5) of the dispersing device may be made of a conductive material, and may be used as an electrode (12). The electrode (11) has an aperture (13) whose diameter is about 10 mm to 20 mm, and the droplets formed in the dispersion tank (10) pass through the aperture (13). The electrode (11) is connected with the nozzle (2) via a power source (14) which applies a voltage which changes on a constant cycle. Dispersion liquid having passed through the electrode and containing

THIS PAGE BLANK (USPTO)

similarly sized droplets is usually subjected to a further process (not shown) of changing those droplets into particles of polymer.

In the case in which the amount of droplets ejected from the nozzle is converted into Reynolds number, the Reynolds number is preferably in a range from 10 to 1,000, more preferably in a range from 20 to 500. In the case in which the Reynolds number is 10 or less, the amount of droplets produced becomes small. Meanwhile, in the case in which the Reynolds number exceeds 1,000, the cycle of an alternating current reaching a synchronization state exceeds several tens of KHz, and it becomes difficult to maintain a stable state.

The great advantage of the present invention over the conventional method is that the minimum voltage which makes it possible to obtain the synchronization state is much smaller than that of the conventional method. As described above, the conventional method requires, at the minimum, a voltage of several hundred volts, and moreover, an aperture portion of the nozzle is easily corroded because the electric field concentrates on the aperture portion to which the insulating coating is not carried out. However, the present invention only requires a voltage of several volts, and moreover, the area of conductive portions of both the nozzle and the electrode is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

not especially limited, so that it can be increased. Therefore, that the conductive portions corrode because the electric field concentrates on the conductive portions will not happen. Therefore, even if the voltage of several hundred volts or more is applied, the nozzle and/or the electrode does not corrode.

According to the method of the present invention, it is difficult to stably form the droplets by using a high voltage required in the conventional electric method. The reason is not really obvious, but may be a synergy effect of a self-induced vibration of a liquid column and concentration of the electric field on the aperture (6) of the insulating plate. In fact, the droplets are formed near the aperture (6).

As the voltage which changes on a constant cycle, normal alternating voltage can be used. However, a voltage with a half-wave rectification waveform or a pulsed voltage is preferable because both frequency and voltage have a wider synchronization range. Applicable voltage is different depending on kinds of liquid and dispersion medium, but is normally from 3 volts to 2,000 volts, preferably from 5 volts to 500 volts. Moreover, the frequency is normally 0.3 KHz to 20 KHz, preferably 0.5 KHz to 10 KHz.

The flow rate of dispersion medium is so adjusted

THIS PAGE BLANK (USPTO)

that the concentration of droplets in the dispersion liquid is preferably 5 volume % or less, more preferably 3 volume % or less. Because the dispersion medium flows at such flow rate, problems, such as recombination of droplets and adhesion of droplets with respect to electrodes, do not occur, which problems occur because the droplets stay around the electrode. Moreover, the droplets are washed out by the dispersion medium from an area where the droplets are formed.

Normally, the above-mentioned additional treatment is carried out with respect to the similarly sized droplets obtained as above. As a result, the droplets are changed into completely-solidified particles.

...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-059255
 (43)Date of publication of application : 26.02.1992

(51)Int.Cl. B41J 2/06

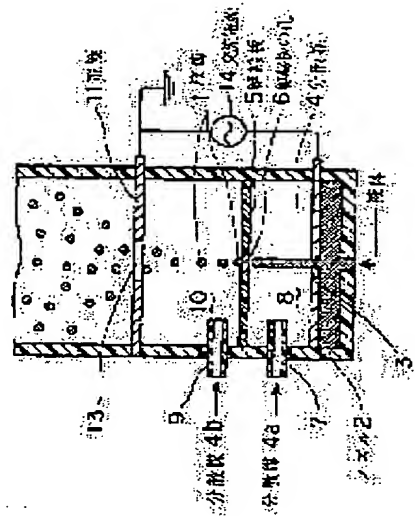
(21)Application number : 02-171763	(71)Applicant : SATO MASAYUKI KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD	
(22)Date of filing : 28.06.1990	(72)Inventor : SATO MASAYUKI SADAKATA MASAKI FURUKAWA JUN EGUCHI TAMIYUKI	

(54) UNIFORM LIQUID DROP-FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To make liquid drops in uniform quantity synchronized with voltage cycle formed by a method wherein a liquid nozzle, an electric insulating plate with a hole for penetration of the liquid provided, and an electrode are arranged in this order in a dispersion medium, and the liquid is ejected from the nozzle with the voltage applied between the nozzle and the electrode in a specified cycle.

CONSTITUTION: An electric field between a nozzle 2 and an electrode 11 converges, as shown in electric line of force, around a hole 6 provided to an insulating plate 5 that is arranged between the electrode 11 and the nozzle 2, and thereby the electric field around the point of convergence is greatly densified. As a result, the voltage applied between the nozzle and the electrode becomes higher, as if amplified, around the hole 6 than the value actually applied, producing the same effect, even with low voltage, as that produced by the high voltage. This is revealed by a fact that liquid drops are formed around the hole 6. By this effect of convergence, applied voltage can be reduced to one-several hundredth as compared with the conventional voltage, and thereby corrosion of the nozzle and the electrode can be prevented. The liquid drops 1 formed around the hole 6 are promptly kept away from the hole 6 without staying there and are flown on their flow.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-59255

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月26日

B 41 J 2/06

9012-2C

B 41 J 3/04

1 0 3 G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 均一な液滴の形成方法

⑯ 特 願 平2-171763

⑰ 出 願 平2(1990)6月28日

⑱ 発 明 者	佐 藤 正 之	群馬県前橋市若宮町2-9-12
⑱ 発 明 者	定 方 正 毅	群馬県前橋市小相木町1-3-10
⑱ 発 明 者	古 川 純	群馬県桐生市菱町黒川字中里2-264-30
⑱ 発 明 者	江 口 民 行	兵庫県神戸市北区甲栄台5丁目14-5
⑰ 出 願 人	佐 藤 正 之	群馬県前橋市若宮町2-9-12
⑰ 出 願 人	鐘淵化学工業株式会社	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑱ 代 理 人	弁理士 朝日奈 宗太	外2名

明 細 書

1 発 明 の 名 称

均一な液滴の形成方法

2 特 許 請 求 の 範 囲

1 分散媒中に、液体噴出ノズルと該液体の通過孔を設けた電氣的絶縁板と電極とをこの順に配置し、ノズルと電極の間に一定周期の電圧を加えながらノズルから液体を噴出させることにより、該電圧の周期と同期した数の均一な液滴を生成させることを特徴とする均一な液滴の形成方法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、均一で微小な径を有する液滴の形成方法に関する。

〔従来の技術〕

高分子物質の溶液やビニル重合性モノマー溶

液を均一で微小な液滴とし、この液滴をゲル化あるいは重合させてえられる均一で微小な径を有する粒子は、機能性吸着剤や担体として極めて有用なものである。

こうした均一で微小な液滴の形成方法としては、従来より、機械的に一定周期の振動を加える方法(以下、機械式という)、または交流電圧を印加する方法(以下、電気式という)が知られている。

機械式は、気体中あるいは分散媒中にノズルから液体を液柱として噴出させる際、一定周期の機械的な振動を加えて、この振動数と同期した均一な液滴を形成するものである(特開昭57-102095号公報、特開昭61-83202号公報)。しかし、この方法においては液滴を小さくするためには振動数を大きくしなければならないが、この大きな振動数と同期状態をうるためにはノズル径を小さくしかつ噴出速度を大きくしなければならない。ところが、分散媒中に噴出させる方法では噴出速度を大きくすると分散媒との

摩擦で液柱が破壊されてしまい、一方、気体中に噴出する方法では気体中に長時間浮遊するため液滴同士が合体してしまうという問題があり、前者ではせいぜい500 μm 、後者でも200 μm までの液滴しか形成できない。

電気式は、分散媒中に設置したノズルと電極の間に一定周期の高圧交流電圧を印加しながら液体をノズルから噴出させることにより、交流周期と同期した数の液滴を分散媒中に形成させる方法であり（特開昭58-175668号公報）、この電気式では、ノズルと電極の間に一定周期で変化する電場を与え、その電場の変化により、ノズルから分散媒中に噴出した液柱を切断するため、直接、微小液滴の懸濁液をうることができるほか、機械的振動による環境問題もなく、また振動数の安定維持も容易である。

〔発明が解決しようとする課題〕

このように電気式は数々の点で機械式よりも優れた方法ではあるが、液柱の切断に必要な同期状態をうるためにはノズルの液体噴出孔を除

いて電氣的に絶縁しておく必要があると共に高電圧を必要とする。そのためノズルの絶縁被膜が破れたりノズルや電極に腐食が生じたりし、均一な液滴を継続的に安定して製造することが困難である。また、電気式においても機械式ほどではないが、生成した微小液滴が液滴生成域に残留しているため、液滴同士の合体の防止が不十分となっている。さらに、電場の変化を分散媒に反映させて液滴を生成するため、使用できる分散媒の電気物性に厳しい制限がある。

本発明はこうした電気式の均一微小液滴の形成方法の問題点を解消した方法に関するものであり、低電圧で合体防止効果に優れ、かつ使用分散媒の制限が緩和された均一な液滴の形成方法を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の均一な液滴の形成方法は、分散媒中に、液体噴出ノズルと該液体の通過孔を設けた電氣的絶縁板と電極とをこの順に配置し、ノズルと電極間に一定周期の電圧を加えながらノズ

ルから液体を噴出させることにより、該電圧の周期と同期した数の均一な液滴を生成させる方法である。

〔作用〕

本発明の方法を第1～2図に基づいて説明する。第1図は本発明の方法を実施するときに採用しうる分散装置の一実施態様の概略縦断面図であり、第2図は第1図に示す実施態様において形成される電界を説明するための概略断面図である。

第1図に示す液滴形成用分散装置の実施態様のばあい、外壁部分は電氣的な絶縁体、たとえばポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂などで作製されている。液滴(1)とする液体は導電性のノズル(2)の噴出孔(3)から分散媒(4)中へ噴出される。ノズル(2)の前方には電氣的絶縁板(5)がノズルと平行するように配置されており、該絶縁板(5)の孔(6)はノズルの噴出孔(3)と同軸する位置に設けられている。さらに絶縁板(5)の後方には電極(7)が絶縁板(5)と平行に配置されており、

その中央部分に液滴などの通過孔(8)が設けられている。そして、ノズル(2)と電極(7)との間には電極(7)から交流電圧が印加されている。

本発明の方法によれば、均一な微小液滴を低電圧でかつ液滴の合体を防止しながら形成することができる。

すなわち、孔(6)を設けた絶縁板(5)を電極(7)とノズル(2)との間に配置することにより、第2図に電気力線で示すようにノズルと電極の間の電界が絶縁板(5)の孔(6)で収束し、その部分の電界密度が大幅に高くなる。その結果、孔(6)の付近ではノズルと電極間に実際に印加した電圧が増幅された形となり、低電圧でも従来法で高電圧を加えたときと同じ効果を奏する。このことは、本発明の方法における液滴の生成が孔(6)付近で生じていることから明らかである。この電界収束作用により印加電圧を従来の数百分の1にまで下げることができ、その結果、ノズルや電極の腐食を抑えることができる。

また液体および分散媒の通路は絶縁板(5)の孔

(6)のみであり(縮流作用)、孔(6)付近で生成した液滴(1)はその付近に滞留することなく直ちにその流れに乗って孔(6)から遠ざけられる。したがって、生成した液滴同士が衝突して合体する確率は大幅に減る(合体防止効果)。

さらに、従来法では電気伝導度の大きな分散媒は使用できなかったのであるが、絶縁板(5)で分散媒を仕切っているので、絶縁板以降の分散媒、すなわち液滴の生成に関与しない分散媒については電気的性質による制限は不要となり、合体防止に有効な分散媒の使用が可能となる。

以上に本発明の方法の基本的な態様および作用効果を述べたが、その他の態様や作用効果は以下に示す実施例で明らかにする。

【実施例】

本発明に好適に使用される液滴形成用の液体は、高分子物質の溶液またはビニル重合性モノマーを含む液体である。これらの液体を本発明の方法によって均一な液滴に分散させたのち、液体が高分子物質の溶液のばあいには加熱によ

りこの液滴中の溶剤を揮発させるか、冷却によってゲル化させるか、もしくはこの分散液にゲル化促進剤を添加することによって液滴を凝固させ、また液体がビニル重合性モノマーを含む液体のばあいにはそれを重合させることによって、これらの液滴から均一な粒子径をもった粒子がえられる。これらの粒子は優れた機能性吸着剤や担体として有用である。

まず、高分子物質の溶液を使用するばあいについてさらに詳しく説明する。

この高分子物質には、一般に溶剤に可溶な任意のものが使用できるので、利用目的に適したものを選べばよい。該高分子物質は、天然高分子物質であってもよく、合成高分子物質であってもよい。

天然高分子物質の例としては、たとえばセルロース、アガロース、カラゲナン、アルギン酸塩、絹フィブロイン、コラーゲン、キチンなどの天然高分子物質やそれらの誘導体があげられる。また、合成高分子物質としては、たとえ

ばポリビニルアルコール、ポリ- α -メチル- ϵ -グルタメート、メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体などがあげられる。スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/クロルメチル化スチレン共重合体のように架橋とイオン交換基を導入することができるポリマーはイオン交換樹脂の母材としても有用である。

これらの高分子物質は疎水性または親水性の溶剤に溶解して本発明に使用される。該溶剤には、後述する分散媒と非相溶性もしくは貧相溶性の液体が選ばれる。

天然高分子物質およびその誘導体の溶剤は、高分子学会高分子実験学編集委員会編、「天然高分子」(1984)共立出版発行、あるいは SAMUEL M. HUDSON and JOHN A. CUCULO、Journal of macromolecular Science-Reviews in Macro-molecular Chemistry and Physics、C18 (1)、1-82頁、1980などを参照して選ぶことができる。また、合成高分子物質の溶剤は、

J. Brandrup、Polymer Handbook、2nd edition、John Wiley and Sons Inc.、1975などを参考に選ぶことができる。

疎水性の溶剤としては、たとえば塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの塩素化炭化水素を単独または2種以上混合して通常用いられる。これらの溶剤に凝固促進剤として少量のメタノール、エタノールなどの低級アルコールを添加することができる。さらに、ポリマー粒子を多孔質にするために炭素数が4~12の脂肪族アルコールを加えることもできる。親水性の溶剤としては、たとえば水、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどの水溶性溶剤が通常用いられる。これらに凝固促進のため、またはポリマー粒子を多孔質にするために水溶性低級アルコール、水溶性多価アルコール、無機塩類などを加えることもできる。

高分子物質の溶液の粘度は、50cps以下、好

ましくは20cps以下である。粘度が50cpsよりも大きくなると交流電圧と同期した液滴にはなりにくい。また、この溶液の電気伝導度にはとくに制限はない。

本発明において、前記の高分子物質の溶液を、ノズルから該溶剤と非相溶性ないし貧相溶性の分散媒中に噴出させることにより、液滴が形成される。

分散媒としては、高分子物質の溶剤が疎水性のばあいにはO/W型の分散液ができるように非イオン性の界面活性剤、たとえばゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレートなどを0.2～5%（重量%、以下同様）添加した水溶液が通常用いられる。逆に、高分子物質の溶剤が親水性のばあいには分散媒として疎水性の有機液体が用いられる。たとえば、流動パラフィン、リグロイン、テトラリンなどの炭化水素系液体、なたね油、綿実油などの植物油、

四塩化炭素、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤などが用いられる。これらにはW/O型の分散液ができるようにHLB (Hydrophilic-lipophilic-Balance) (堀口 博、“新界面活性剤”、83～70頁、三共出版発行、1981参照) が3～7の界面活性剤、たとえばグリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート、ソルビタンモノオレエートなどが0.5～5%添加される。

分散媒の粘度は50cps以下が好ましく、20cpsがさらに好ましく、5cps以下がとくに好ましい。粘度が大きくなるとノズルから高流速で液体を噴出させたとき粘性抵抗によって噴流が破壊され均一な液滴ができにくくなる傾向がある。

分散媒の電気伝導度は $10^{-10} \sim 100 \mu\text{s/cm}$ 、さらには $10^{-7} \sim 10 \mu\text{s/cm}$ であるのが好ましい。また、液滴形成用液体と分散媒との誘電率の差が大きすぎても小さすぎても均一な液滴はできにくくなる傾向がある。その理由は充分解明さ

れてはいないが、おそらく電気伝導度が大きすぎると絶縁板の孔付近の電界の収束部分における電氣的緊張力が生じにくくなるためであろうと思われる。また、電気伝導度が小さく、誘電率も小さいばあいには絶縁板の孔付近への電界の収束度が小さくなるためであろうと思われる。

同期状態をうるための電圧は、分散媒の電気伝導度が比較的大きいばあいは数ボルトから数百ボルトの間であるが、電気伝導度の小さい分散媒のばあい100ボルト前後から数千ボルトの間である。なお、従来の電気式によれば前者のばあい数百ボルト以上必要であり、後者のばあいは数千ボルト以上必要としていた。

本発明では、液体の噴出が分散媒中で行なわれるため、気体中で液滴を形成する方法のようにあとから噴出した液滴と合体して粒径が大きくなったり、液滴がノズルや電極に付着することがほとんど生じなくなる。また、液滴が電圧の周期的変化により形成され、機械的振動によ

らないため、噴出速度をそれほど大きくしなくても粒径を小さくすることができ、騒音の問題がなく、しかも周期が安定しているので液滴の粒径が安定する。

つぎに本発明の液滴形成方法を第1～3図に従って具体的に説明する。第3図は本発明の方法に使用可能な別の分散装置の電界の状態を示す概略断面図である。なお第1～3図中の XXXX 部分は導電性の材料であることを示し、 ZZZZ の部分は絶縁材料であることを示す。第2～3図中の曲線は電気力線が絶縁板(5)の孔(6)で収束している状態を示す。

第1図に示すように、液滴形成用分散装置に、高分子物質の溶液は矢印で示すように一定流量で送り込まれ、ノズル(2)の噴出孔(3)から絶縁板(5)の孔(6)に向かって噴出される。第1図に示す実施態様では、ノズル(2)は金属などの導電性のものであるが、第3図に示すようにノズル孔(3)周辺を絶縁性として他の部分を導電性のものにしてもよい。これらのノズルには従来の方法のよ

うな絶縁被膜は一切施こされていない。図面に例示する装置では単孔のノズルが使用されているが、多孔ノズルを使用することももちろん可能である。ノズルの孔(3)の口径は通常20~250 μm であるが、250 μm 以下の比較的粒径の小さい液滴を形成するためには口径を200 μm 以下とするのが好ましく、ノズルの目詰りを避けるためには30 μm 以上が好ましい。絶縁板(5)の孔(6)の径はノズルの口径の2~100倍が好ましい。絶縁板に孔を設けるのは電界を集中するためであり、100倍を超えるのは好ましくない。しかしながら、小さすぎると必要以上に高い組み立て精度が要求されたり、絶縁板に大きな圧力が加わるなどの問題が生じるため2倍以上が好ましい。また、ノズル(2)と絶縁板(5)の間隔は50 μm ~10 mm が好ましい。この間隔が50 μm 未満であると従来の方法と同じように絶縁板の孔(6)の近傍のノズル部分に電界が集中して腐食が生じることがある。また、ノズルから噴出する液体を同伴した分散媒の流れが不均一になるおそれがある。し

てもよい。第1図の電極(1)には分散槽(10)内で形成された液滴が通過する直径10~20 mm 程度の孔(4)が開いている。電極(1)は一定の周期で変化する電圧を与える電源(9)を介してノズル(2)と接続されている。電極を通過した均一な液滴の分散液には、通常、前記したような液滴を高分子物質の粒子に変える処理(図示されていない)がさらに加えられる。

ノズルからの液滴の吐出量はレイノルズ数に換算したとき10~1000の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは20~500である。レイノルズ数が10以下では液滴の生成量が少なくなり、一方1000を超えると同期状態に達する交流の周期が数10 kHz を超え、安定した状態を維持することが難しくなる。

本発明が従来の方法に対して著しく優れた点は、とくに同期状態がえられる最小電圧が従来の方法に比べてはるかに小さいことである。前記したように従来の方法では最低でも数百ボルト以上の電圧が必要であり、しかも電界が絶縁

かし、この間隔が10 mm を超えると液滴が形成される位置で電界が集中されないことになり、均一な液滴ができない。

初めの分散媒(4a)は矢印で示すように入口(7)からノズル(2)と絶縁板の空間(8)に送られる。分散媒(4a)はノズルの孔(3)から出る液体を同伴しながら絶縁板の孔(6)から噴出する。このとき、分散媒の流量を調節して同伴する液体を縮流させ、同じノズルを用いて、さらに小さな液滴をつくることも可能である。また本発明では、初めの分散媒(4a)とは異なる分散媒(4b)を入口(9)から分散槽(10)に供給することもできる。この分散媒(4b)に、たとえば界面活性剤を添加して液滴の分散を安定に維持し、生成した液滴の合体を防止する効果を与えることもできる。

電極(1)は、第1図に示すように、たとえばステンレススチールなどの金属製とし、ノズルから10~50 mm 程度の距離に設置してもよいし、第2図に示すように分散装置の絶縁板(5)以降の外壁を導電性材料とし、それを電極(12)として用い

被覆の施されていないノズルの孔部分に集中するためにこの部分が腐食されやすかったが、本発明の方法では数百ボルトでよいだけでなく、ノズル、電極ともに導電性部分の面積にはとくに制限がないので広くすることができ、電界が導電性の部分で集中するためにこの部分が腐食するということがない。したがって、かりに電圧を数百ボルト以上加えたばあいでもノズルあるいは電極の腐食は生じない。

本発明の方法では従来の電気式で必要とされる高電圧では均一な液滴が形成されにくくなる。その理由は必ずしも明白ではないが、液柱の自動振動と絶縁板の孔(6)に電界が集中する効果の相乗作用によると考えられる。実際に液滴はこの孔(6)の付近で形成される。

一定の周期で変化する電圧には、通常的交流電圧を使用することもできるが、半波整流波形の電圧もしくはパルス状の電圧のほうが周波数、電圧ともに同期範囲が広く、好ましい。適用可能な電圧は液体、分散媒の種類によって異なる

が通常3～2000ボルト、好ましくは5～500ボルト、振動数は通常0.3～20KHz、好ましくは0.5～10KHzである。

分散媒の流量は分散液中の液滴の濃度が5容量%以下になるようにするのが好ましく、さらに好ましくは3容量%以下である。このような流量で分散媒を流すことにより電極のまわりに液滴が滞留して液滴同士の再結合や電極への付着が生じることがなく、液滴が液滴生成域から分散媒で流し去られる。

以上のようにしてえられた均一な液滴は通常前記したような追加処理が加えられ、完全に凝固した粒子に変えられる。

つぎに、液体として高分子物質の溶液ではなく、ビニル重合性モノマー液を使用したばあいについて説明する。

このばあいには、前記と同様にして分散媒中に均一な液滴として分散された重合性モノマーは公知の懸濁重合法によって重合性させて均一なポリマー粒子とされる。分散液はO/W型、W

/O型いずれでもよい。ためモノマーは親水性でも疎水性でもよい。またビニル重合性モノマーは単独で用いてもよいし2種類以上併用してもよい。このようなモノマーからなるビニル重合性モノマー液には、えられるポリマー粒子の構造を調整するために非反応性の希釈剤を加えてもよい。希釈剤の具体例としては、たとえばベンゼン、ジエチルベンゼン、キシレン、トルエンなど、炭素数が5～12の脂肪族飽和炭化水素、炭素数が5～12の脂肪族低級アルコールなどがあげられる。

前記疎水性モノマーの具体例としては、たとえばスチレン、エチルスチレン、クロルメチル化スチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、酢酸ビニルなどのモノビニルモノマー、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルなどのポリビニルモノマーなどがある。これらのうちで、スチレン-ジ

ビニルベンゼン、クロルメチル化スチレン-ジビニルベンゼン、スチレン-無水マレイン酸-ジビニルベンゼン、メタクリル酸メチル-ジビニルベンゼン、メタクリル酸メチル-エチレングリコールジメタクリレートなどの組み合わせがとくに好ましい。これらのモノマー液の重合は、紫外線あるいは熱を加えることによって、あらかじめ少量添加した重合開始剤、たとえば過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルなどにフリーラジカルを生成させることによって行なわれる。

親水性モノマーの具体例としては、たとえばアクリルアミド、種々のアルキルアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸、ビニルスルホン酸、N-ビニルピロリドンなどがあげられる。これらのポリマーは水溶性であるので通常架橋剤と共重合して不溶化する。架橋剤には、たとえばメチレンビスアクリルアミド、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどがある。さらに重合開始剤として、たと

えば親水性の過硫酸アンモニウムなどが添加される。

前記モノマー液の粘度は、前記の高分子物質の溶液と同様に50cps以下、好ましくは20cps以下である。また、この液の電気伝導度にはとくに制限はない。

これらのモノマー液の分散媒としては、疎水性モノマーを用いるばあい、前記高分子物質を含む溶液の分散媒と同じように通常ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコールなどの非イオン性の界面活性剤を0.2～5%程度添加した水溶液が用いられる。

また、親水性モノマーのばあいには、分散媒としてたとえばトルエン、キシレン、テトラリン、リグロイン、流動パラフィンなどの炭化水素系溶剤、四塩化炭素、トリクロロエチレン、1,1,2,2-トトラクロロエチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン化物、ひまし油、綿実油などの植物油、シリコンオイルなどが用いられる。これらにHLB値が3～6の界面活性剤、たと

ばソルビタンモノオレエート、グリセロールモノステアレートなどが0.5～5%添加される。

このモノマー液および分散媒を使用し、前記と同様にして数～数千ボルトの一定周期で変化する電圧の周期と同期して液滴が形成される。

このようにして分散媒中に懸濁させた均一なモノマー液滴は、通常さらに加熱や紫外線照射によって重合させることにより、種々の目的の均一なポリマー粒子とすることができる。使用目的によってはさらに親水性基、イオン交換基、抗体などの生理活性物質などを導入する処理が加えられる。

以上に説明したように、本発明の方法によれば、液滴径が20～250 μm の微小な均一滴を従来の方法に比べてはるかに低い電圧を用いて安定してうるることができる。

つぎに本発明の方法を実施例によってさらに具体的に説明する。実施例では液滴とその分散媒の組み合わせとして水と灯油を用いているが、もちろん前記した種々の組み合わせが可能であ

る。

実施例1

液滴用の液体(分散相)として非イオン性界面活性剤を4%添加した灯油(室温での粘度は1 cps未満、電気伝導度は $2 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$)を用い、分散媒として蒸留水(電気伝導度は $4.6 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$)を用い、第1図に示す装置により以下の条件で均一な灯油の液滴の水懸濁液を製造した。

ノズル(2)には口径が100 μm の孔(3)を有するステンレススチール板を使用した。このノズルには、前記特開昭58-175668号公報に記載されているような絶縁被膜は一切施さなかった。ステンレススチール製電極(1)には直径10mmの孔(4)を開けた。ノズルと電極の間に直径400 μm の孔(6)の開いた厚さ200 μm のポリテトラフルオロエチレン製の絶縁板(5)を配設した。ノズル(2)と絶縁板(5)の間隔は200 μm 、ノズル(2)と電極(1)の間隔は10mmとした。これらを第1図に示す配置で透明なアクリル樹脂製の容器に固定した。均一

な液滴が生成しているかどうかは、透明容器の外部からストロボスコープを点滅させながら観察して確認した。また、実験はすべて室温で行なった。

灯油を $1.3 \times 10^{-4} \text{ ml/min}$ でノズルに送った。また、蒸留水をその入口(7)からノズルと絶縁板の間に 4.2 ml/min で送った。交流電源(4)の交流周期を700Hzに設定し、印加電圧を徐々に上げていくと、5.2ボルトに達したときに同期状態になり、直径180 μm の均一な液滴が連続してえられた。このときの電流は測定限界の $1 \mu\text{A}$ 以下であった。さらに電圧を上げていき400ボルトに達したときに1周期の間に大小二つの液滴が生成しはじめ、この電圧以上では均一な液滴の形成は不可能となった。

実施例2

口径が50 μm のノズルに変えたほかは、実施例1と同じ装置を使用して灯油の液滴を作製した。

灯油、蒸留水の流量をそれぞれ $7 \times 10^{-4} \text{ ml/min}$ および 4.2 ml/min とした。交流周期を4000Hz

に設定し、印加電圧を徐々に上げた。5.8ボルトに達すると同期状態になり1周期に1個の均一な液滴(直径82 μm)が連続して形成された。さらに電圧を上げると540ボルトで大小混ざり合った液滴が生じ、それ以上の電圧では均一な液滴の形成が不可能になった。

実施例3

実施例1で用いた装置を用い、灯油を分散媒とし蒸留水の液滴を生成するべく、以下の条件で行なった。

水、灯油の流量をそれぞれ $3.2 \times 10^{-4} \text{ ml/min}$ および 6.3 ml/min とした。交流周期を1100Hzに設定し、印加電圧を徐々に上げると、130ボルトで同期状態に達し、2000ボルトで同期状態が壊れた。生成した均一な液滴の直径は210 μm であった。

[発明の効果]

本発明の方法では従来の方法に比べて極めて低い電圧で同期状態がえられるので、ノズルの腐食が生じず、また液滴のノズルや電極への付

着がなく、均一で微少な液滴を長時間安定して製造することができる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法に用いる分散装置の一実施態様の概略縦断面図、第2図は第1図に示す実施態様の電界の状態を示す概略断面図、第3図は本発明の方法に用いる分散装置の別の実施態様における電界の状態を示す概略断面図である。

(図面の主要符号)

- (1) : 液滴
- (2) : ノズル
- (4) : 分散媒
- (5) : 絶縁板
- (6) : 絶縁板の孔
- 01、02 : 電極
- 04 : 交流電源

図 1

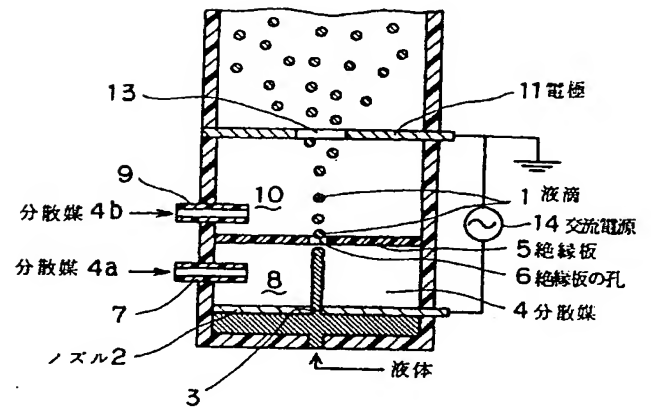


図 2

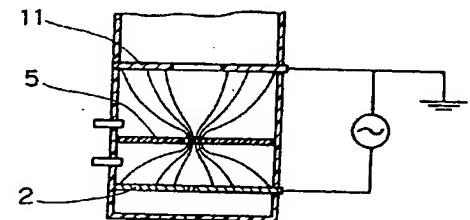


図 3

